



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 046 288
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 81106359.3

⑭ Int. Cl.³: C 07 C 95/02

⑭ Anmeldetag: 17.08.81

⑮ Priorität: 19.08.80 DE 3031248

⑯ Anmelder: Ruhrchemie Aktiengesellschaft,
Bruchstrasse 219, D-4200 Oberhausen 13 (DE)

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 24.02.82
Patentblatt 82/8

⑰ Erfinder: Bernhagen, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.,
Froschelde 19, D-4330 Mülheim/Ruhr (DE)
Erfinder: Falk, Volker, Dr. Dipl.-Chem., Lützowstrasse 36,
D-4200 Oberhausen 13 (DE)
Erfinder: Springer, Helmut, Drostenkampstrasse 24,
D-4200 Oberhausen 13 (DE)
Erfinder: Weber, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.,
Bunsenstrasse 17, D-4200 Oberhausen 13 (DE)
Erfinder: Wiebus, Ernst., Ferdinandstrasse 77,
D-4200 Oberhausen 14 (DE)
Erfinder: Knip, Claus, Rosenstrasse 93,
D-4200 Oberhausen 1 (DE)

⑱ Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB IT LI SE

⑲ Vertreter: Reichelt, Kari-Heinz, Dr., m. Br. Ruhrchemie
Aktiengesellschaft Abt. PLD Postfach 13 01 60,
D-4200 Oberhausen 13 (DE)

⑳ Verfahren zur Herstellung von 3-Dimethylamino-2,2-dimethylpropanal.

㉑ Zu: Herstellung von 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-
propanal werden Isobutyraldehyd, Dimethylamin und
Formaldehyd bei 80 bis 120°C und einem pH-Wert von
9 bis 11 umgesetzt.

EP 0 046 288 A1

0046288

- 7 -

Verfahren zur Herstellung von 3-Dimethylamino-2,2-dimethylpropanal

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3-Dimethylamino-2,2-dimethylpropanal aus Isobutyraldehyd, Formaldehyd und Dimethylamin.

- Aminoaldehyde, die sich von der Neopentyl-(d.h. 2,2-Dimethylpropyl-)Struktur ableiten, besitzen großes Interesse als Zwischenprodukte für die Herstellung von Pharmazeutika, Pflanzenwachstumshormonen, Fungiziden, Herbiziden und Flotationshilfsmitteln. Besondere Bedeutung haben Aminoaldehyde, die neben der mittelständigen Verzweigung des Kohlenstoffgerüstes eine tertiäre Aminogruppe in 3-Stellung enthalten. Diese Verbindungen werden z.B. zur Herstellung von 3-Aminopyridin-Derivaten, 1,2-Dihalopyridazinen, Benzo-1,3-dioxanen, substituierten Imidazolen und Amidinen verwendet.

- Es ist bekannt, Alkylaminoaldehyde durch Kondensation von CH-aciden Verbindungen mit Formaldehyd und Ammoniak oder Aminen herzustellen (Mannich et al. in Berichte 65, 387 (1932)). Diese Umsetzung, sie lässt sich als Spezialfall in den Rahmen des umfassenden Reaktionstypus der Aminomethylierung einordnen, wird als Mannich-Reaktion bezeichnet.

Zur Darstellung von 3-Dimethylamino-2,2-dimethylpropanal nach der Mannich-Reaktion geht man von Isobutyraldehyd, Paraformaldehyd und Dimethylamin-hydrochlorid aus (Mannich, l.c.). Ein wesentliches

5 Merkmal dieser Arbeitsweise ist die Gegenwart einer Säure, die dem Reaktionsmedium entweder als solche oder in Form des Aminsalzes zugesetzt wird. Die Kondensation verläuft also im sauren Milieu.

10 Die Notwendigkeit bei pH-Werten unter 7 zu arbeiten, hat erhebliche Nachteile, die zu großen Schwierigkeiten bei der technischen Herstellung der Verbindung führt. Neben der Mannich-Reaktion läuft im sauren Medium nämlich auch eine Trimerisierung des Isobutyraldehyds zu 2,4,6-Triisopropyl-1,3,5-trioxan, wodurch die Ausbeute an dem erwünschten Aminoaldehyd erheblich vermindert wird. Bei Verwendung von Salzsäure ist der Einsatz halogenbeständiger Reaktoren erforderlich.

20 Darüber hinaus fällt die Mannichbase als Salz an, aus dem, über eine sehr aufwendige, kostspielige Aufarbeitung, die teilweise mit umweltbelastenden Faktoren verbunden ist, der Aminoaldehyd gewonnen werden muß. So bestand daher die Aufgabe ein Verfahren zu entwickeln, das die aufgezeigten Nachteile vermeidet und die Herstellung von 3-Dimethylamino-2,2-dimethylpropanal auch im technischen Maßstab auf einfache Weise erlaubt.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man 3-Dimethylamino-2,2-dimethylpropanal aus Isobutyraldehyd, Dimethylamin und Formaldehyd bei 80 bis 120°C erhält, wenn die Umsetzung bei pH-Werten von 9 bis 11 erfolgt.

Die Ausgangsstoffe werden im molaren Verhältnis eingesetzt, jedoch schadet ein Überschuß von Dimethylamin nicht. Isobutyraldehyd und Dimethylamin finden in ihrer handelsüblichen Form Anwendung. Formaldehyd kann gasförmig, als wässrige Lösung oder als Polymeres wie Paraformaldehyd oder Trioxymethylen zur Reaktion gebracht werden. Die Anwesenheit eines Lösungsmittels für die Ausgangsstoffe und/oder das Reaktionsprodukt ist nicht erforderlich, die Anwesenheit von Wasser - bei Verwendung von wässriger Formaldehydlösung - stört nicht.

Der für das erfindungsgemäße Verfahren charakteristische pH-Bereich stellt sich im Reaktionsmedium aufgrund der Anwesenheit des Amins ein. Besonders zweckmäßig ist es bei pH-Werten von 9 bis 11 zu arbeiten. Um sie zu erreichen, muß gegebenenfalls überschüssiges Amin angewandt werden.

Die Umsetzung wird absatzweise in einem Druckgefäß durchgeführt, in dem Isobutyraldehyd und Formaldehyd vorgelegt und mit dem als Gas eingeleiteten Dimethylamin vermischt werden. Unter Röhren heizt man auf 80 bis 120°C auf, wobei sich ein Druck von 1,5 bis 4 bar einstellt. Die Reaktionszeit beträgt je nach angewandter Temperatur 1 bis 6 Stunden. Nach einer kontinuierlichen Arbeitsweise führt man die Ausgangsstoffe getrennt einem Strömungsrohr zu und lässt sie bei einer Verweilzeit von 0,5 bis 3 h reagieren.

Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch destilliert. Bei Verwendung wässriger Formaldehydlösung bilden sich eine wässrige und eine organische Phase, die voneinander getrennt werden. Aus der organischen Phase kann man anschließend das 3-Dimethylamino-2,2-dimethylpropanal isolieren.

0046288
R 1894

- 4 -

In den folgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert:

Beispiel 1

In einem 5 l Röhrautoklaven werden 720 g (10 Mol) Iso-

butyraldehyd und 1000 g wässrige, 30 %ige Formaldehydlösung (10 Mol) vorgelegt und mit 450 g gasförmigem Dimethylamin (10 Mol) vermischt. Das Gemisch, das einen pH-Wert von 11 aufweist, wird unter Rühren auf 100°C erhitzt und 5 Stunden bei dieser Temperatur belassen.

Es stellt sich ein Eigendruck von 1,8 bis 2,5 bar ein.

- 10 Nach Abschluß der Reaktionszeit läßt man abkühlen und entnimmt das Produkt dem Autoklaven. Es bildeten sich 1340 g einer organischen und 830 g Wasserphase, die getrennt werden. Durch Vakuumdestillation der organischen Phase an einer Kolonne mit 24 Böden erhält man 946 g 15 3-Dimethylamino-2,2-dimethylpropanal in einer Reinheit von mehr als 98 % entsprechend einer Ausbeute von etwa 71,8 % mit folgenden Kenndaten:

Dichte: $d \frac{20}{4}$ - 0,852

Brechung: $n \frac{20}{D}$ - 1,4231

20 Carbonylzahl - 440 mg KOH/g

Siedepunkt - 98°C / 150 Torr

Beispiel 2

In ein senkrecht stehendes Strömungsrohr werden über separate Leitungen stündlich 600 g Isobutyraldehyd,

25 833 g wässrige 30 %ige Formaldehydlösung und 375 g Dimethylamin vom Boden her eingeleitet. Mit Stickstoff wird ein Druck von 20 bis 25 bar aufrecht erhalten. Bei einer Reaktionstemperatur von 100°C, und einer

0046288

R 1894

- 5 -

mittleren Verweilzeit von etwa 1 h erhält man am Kopf des Reaktors ein Reaktionsprodukt etwa folgender Zusammensetzung:

	Vorlaufkomponenten	4,0 Gew.-%
5	Isobutyraldehyd	0,9 "
	3-Dimethylamino-2,2-dimethylpropanal	49,9 "
	höhersiedende Anteile	4,7 "
	Wasser	40,5 "

- Danach beträgt die Selektivität der Umsetzung zum 3-
10 Dimethylamino-2,2-dimethylpropanal etwa 84 % der Theorie.

Durch nachfolgende Destillation wird, wie in Beispiel 1, ein Produkt mit einer Reinheit von etwa 98 % erhalten.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von 3-Dimethylamino-2,2-dimethylpropanal aus Isobutyraldehyd, Dimethylamin und Formaldehyd bei 80 bis 120°C, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei einem pH-Wert von
5 9 bis 11 erfolgt.

BEST AVAILABLE COPY



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0046288
Nummer der Anmeldung

EP 81 10 6359

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
	<p><u>CH - A - 147 156 (MANNICH)</u> * Anspruch *</p> <p>--</p> <p>CHEMICAL ABSTRACTS, Band 73, Nr. 5, 3. August 1970, Seite 358, Nr. 25374v Columbus, Ohio, U.S.A. A.V. BOGATSKII et al.: "Synthesis of some alkylamino-substituted 1,3-dioxanes" & ZH. VSES. KHIM. obshchest. 1970, 15(2), 233-234 * Zusammenfassung *</p> <p>--</p> <p>JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, Mai 1958, Seiten 1967-1974 C.B. CLARKE et al.: "Decahydro-isoquinolines and related compounds. Part II. Some further examples of abnormal ultraviolet absorption" * Seiten 1972-1973 *</p> <p>-----</p>	Einzi- ger	C 07 C 95/02
		Einzi- ger	C 07 C 95/02
		Einzi- ger	
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: In der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/>	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	19-11-1981	MOREAU	